

## Рентгенофлуоресцентное определение примесных элементов в карбонатных породах и флюоритовых рудах с использованием спектрометра S8 Tiger<sup>§</sup>

**С.И. Штельмах\*, Т.Ю. Черкашина, Г.В. Пашкова**

ФГБУН «Институт земной коры» СО РАН, Российская Федерация, 664033, Иркутск, Лермонтова, 128

\*Адрес для переписки: Штельмах Светлана Ивановна, E-mail: fotina78@gmail.com

Поступила в редакцию 21 ноября 2014 г., после исправлений – 5 марта 2015 г.

Описана методика определения примесных элементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr и Ba) в горных породах с высоким содержанием соединений кальция с использованием рентгеновского спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER. Объектами исследования служили образцы мрамора, известняка и флюоритсодержащей руды. Выбраны условия подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) и измерения интенсивностей аналитических линии. Пробы массой 1 г прессовали в виде таблеток на подложке из борной кислоты при усилии в 100 кН. Оценены коэффициенты вариации, характеризующие погрешности измерения аналитического сигнала и пробоподготовки, значения которых не превышали 3 %. Для учета взаимных влияний элементов использовали уравнения  $\alpha$ -коррекции. Значения пределов обнаружения для определяемых элементов составляют от 0.5 до 4 ppm. Значения суммарного среднего квадратического отклонения относительной погрешности определения находятся в диапазоне от 3.7 до 10 %. Контроль правильности результатов РФА проводили с помощью стандартных образцов карбонатного состава и сопоставлением с результатами, полученными методом ИСП-МС. Показано, что результаты РФА не содержат значимых систематических погрешностей.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, РФА, карбонатная горная порода, флюоритовая руда, примесные элементы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 121-129

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.001

## X-ray fluorescence determination of trace elements in carbonaceous rock and fluorite ore using S8 TIGER spectrometer<sup>§</sup>

**S.I. Shtel'makh\*, T.Yu. Cherkashina, G.V. Pashkova**

Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Lermontova., 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation

\*Corresponding author: Svetlana I. Shtel'makh, E-mail: fotina78@gmail.com

Submitted 21 November 2014, received in revised form 5 March 2015

A technique of the trace elements (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, and Ba) determination in rocks with high calcium content using a wavelength-dispersive X-ray fluorescence S8 TIGER spectrometer have been described. Samples of marble, limestone, and fluorite ore have been chosen as investigative objects. Conditions of the sample preparation for X-ray fluorescence analysis (XRF) and intensities of analytical line measurements have also been determined. Samples weighing 1 g were pressed as tablets on the boric acid base with a pressure of 100 kN. Variation coefficients, characterizing the reproducibility of the analytical signal measurement and the stability of the sample preparation were estimated. These values were not more than 3%.  $\alpha$ -correction equations were used for accounting for the matrix effects. Analytical figures of merit such as detection limits and accuracy have also been assessed. The calculated values of the detection limits for the determined elements were within the interval from 0.5 to 4 ppm. The values of the total relative standard

<sup>§</sup> Работа выполнена по материалам доклада на VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 22–26 сентября, 2014 г.).

deviation were in the range of 3.7-10%. The accuracy check for the XRF results has been carried out using the Certified Reference Materials of carbonaceous content and the comparison with the ICP-MS results. It is displayed that the XRF results do not contain significant systematic errors.

**Keywords:** X-ray fluorescence analysis, XRF, carbonaceous rock, fluorite ore, trace elements.

## Введение

Изучение элементного состава карбонатных отложений дает возможность более точно проводить их классификацию, решать задачи генезиса, реконструировать физико-химические и геодинамические особенности обстановок накопления в бассейнах седиментации [1-3], исследовать постседиментационные процессы [4] и процессы рудообразования [5]. Для определения химического состава карбонатных горных пород довольно широко используется рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) [6-13], который хорошо зарекомендовал себя при определении порообразующих оксидов в образцах мрамора [9, 10], известняка [11, 12], доломита [11, 13], магнезита [13] и др.

При геохимических исследованиях карбонатных пород петрогенные оксиды являются малоинформативными, так как данные об их содержаниях не позволяют разделять отложения различных фациальных и геодинамических обстановок накопления, поэтому для комплексного геолого-геохимического исследования карбонатных отложений необходимо изучение величин накопления и распределения примесных элементов [1-3]. Для геоэкологических исследований карбонатных пород, использующихся в гражданском строительстве и архитектуре, важно определение концентраций токсичных элементов-примесей (Ni, Cu, Zn, Pb и др.) [14, 15].

В работе [7] отмечено, что карбонатные породы отличаются от других типов горных пород низкими содержаниями микроэлементов. Для большей части микроэлементов значения их концентраций не аттестованы как для отечественных, так и зарубежных стандартных образцов. Современные тенденции в развитии аппаратуры для РФА, связанные с повышением инструментальной чувствительно-

сти, созданием новых поколений рентгеновских спектрометров позволяют снизить пределы обнаружения примесных элементов и расширить круг определяемых элементов в природных материалах. Например, в работе [10] при исследовании мрамора с помощью спектрометра PANalytical MagiX Pro приведены результаты определения не только основных оксидов, но и Sr, Zn, Ni и Ba. Cantisani и др. [9], используя спектрометр Philips PW-1480, кроме макроэлементов определяли содержания микроэлементов (Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Cr).

В 2011 году в Аналитическом центре ИЭК СО РАН запущен в эксплуатацию рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker AXS GmbH, Германия). Основная задача данной работы состояла в изучении возможностей спектрометра S8 TIGER при определении V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr и Ba в карбонатных породах (мраморах, известняках) и флюоритовой руде.

## Аппаратура и условия измерения

Спектрометр S8 TIGER укомплектован рентгеновской трубкой AG22 с Rh-анодом максимальной мощностью 4 кВт и силой тока до 170 мА, набором кристалл-анализаторов (XS-C, XS-55, PET, LiF(200), LiF(220)), проточно-пропорциональным и сцинтилляционным детекторами, коллиматорами (0.17, 0.23, 0.46 и 1°); Al и Cu фильтрами различной толщины. Выбор условий и параметров измерения, построение градуировочных функций выполнены с помощью программного обеспечения SPECTRA<sup>plus</sup> [16].

В табл. 1 для всех определяемых элементов приведены угловые позиции измерения интенсивностей аналитических линий и фона, условия возбуждения (напряжение и сила тока для

Таблица 1

Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции и фона на спектрометре S8 TIGER

Аналитическая линия	2 $\theta$ , °		U, кВ	I, мА	Фильтр, толщина, мкм	Коллиматор, °	Детектор
	Пик линии	фон					
VK $_{\alpha}$	76.92	75.63	50	40	Al, 12.5	0.17	ПС
CrK $_{\alpha}$	69.39	68.49	50	40	Al, 200	0.23	СС
CoK $_{\alpha}$	52.79	53.81	50	50	Al, 200	0.17	СС
NiK $_{\alpha}$	48.68	48.00	50	50	Al, 100	0.23	СС
CuK $_{\alpha}$	45.04	45.54	50	50	Al, 200	0.17	СС
ZnK $_{\alpha}$	41.81	41.08	50	50	Al, 500	0.17	СС
PbL $_{\beta}$	28.25	28.73	50	50	Al, 500	0.17	СС
SrK $_{\alpha}$	25.14	25.80	50	50	Al, 500	0.17	СС
BaL $_{\alpha}$	87.17	87.90	50	40	без фильтра	0.17	ПС

Примечание: 2 $\theta$  – угловая позиция измерения; U и I – напряжение и сила тока рентгеновской трубки, соответственно; ПС – проточный пропорциональный счетчик; СС – сцинтилляционный счетчик.

рентгеновской трубки), материал и толщина фильтра первичного излучения, коллиматор и детектор. Во всех случаях использовали кристалл-анализатор LiF(200). Время регистрации аналитического сигнала составило 60-100 с, время измерения фона – 30-60 с.

Угловые позиции для измерения фона выбирали в области рентгеновского спектра, свободной от наложения линий элементов, присутствующих в образце. Так, для  $K_{\alpha}$ -линий V, Cr, Ni и Zn фон измеряли с коротковолновой стороны (левый фон) от угловой позиции аналитической линии каждого компонента, для остальных аналитических линий – с длинноволновой стороны (правый фон).

Для ослабления интенсивности излучения рентгеновской трубки и увеличения контрастности спектра использовали фильтры первичного излучения различной толщины. При выборе типа фильтра и коллиматора опирались на максимальное значение контрастности линии. В табл. 2 на примере  $K_{\alpha}$ -линий Cr, Co и Zn приведены значения контрастности линий при использовании разных фильтров и коллиматоров. Контрастность оценивали с помощью стандартных образцов состава (СО) с высокими содержаниями аналитов: СДУ-1 (4100 ppm Cr), ДВМ (120 ppm Co), СГХМ-4 (390 ppm Zn). Как видно из табл. 2, для  $K_{\alpha}$ -линии максимальное значение контрастности наблюдается при 0.23° коллиматоре и 200 мкм Al фильтре; для  $K_{\alpha}$ -линии – при 0.17° коллиматоре и 200 мкм Al фильтре; для  $K_{\alpha}$ -линии – при 0.17° коллиматоре и 500 мкм Al фильтре.

## Характеристика исследуемых объектов

В качестве объектов исследования выбраны образцы мрамора (светло-серого, белого, темно-серого), светло-серого известняка, а также флюоритсодержащей руды. Пробы (10 штук) отобраны н.с. Штельмах С.И. на Билютинском известковом карьере, расположенном в восточной периферии щелочно-гранитоидного Брянского плутона, в 70 км северо-восточнее г. Улан-Удэ (Заиграевский район, респ. Бурятия).

С помощью рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение), выявлены особенности минерального состава изученных образцов [17]. Карбонатные породы на 97-99 % мас. состоят из кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), а содержания примесей не превышают 3 % мас. Так, в темно-сером мраморе доля примесей составляет 2.6 % мас., что связано с присутствием талька, амфибола и хлорита. В белом мраморе обнаружено только 0.66 % мас. примесей, представленных тальком, сидеритом и диопсидом. В минеральном составе образца флюоритовой руды (расчетное содержание  $\text{CaF}_2 = 43.21$  % мас.) выявлены кальцит, доломит, гидрослюды мусковитовой группы, кварц, следы калиевого полевого шпата.

Таблица 2

Контрастность  $K_{\alpha}$ -линий Cr, Zn и Co при использовании разных коллиматоров и фильтров первичного излучения

$K_{\alpha}$ -линия	Коллиматор, °	Контрастность линии			
		без фильтра	фильтр 12.5 мкм Al	фильтр 200 мкм Al	фильтр 500 мкм Al
Cr	0.17	50	57	47	50
	0.23	48	67	<u>70</u>	47
Co	0.17	2.2	1.9	<u>5.5</u>	2.2
	0.23	2.3	2.8	2.6	2.8
Zn	0.17	7.0	6.9	18	<u>21</u>
	0.23	5.4	6.3	12	14

Примечание: контрастность рассчитывали для СО с высоким содержанием Cr (4100 ppm), Co (120 ppm), Zn (390 ppm).

Химический состав исследуемых образцов определяли с помощью силикатного анализа, схема которого включает в себя сочетание атомно-абсорбционного и спектрофотометрического анализов. Результаты силикатного анализа показали, что в карбонатных породах концентрация  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  изменяются в диапазонах 54.86-56.26, 42.10-43.12, 0.24-0.72 и 0.05-1.46 % мас., соответственно. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не превышает 0.35 % мас., а доля других породообразующих оксидов составляет менее 0.05 % мас. По сравнению с карбонатными породами флюоритовая руда отличается высокими содержаниями F (21.05 % мас.),  $\text{SiO}_2$  (13.69),  $\text{MgO}$  (5.10),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2.02),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.86),  $\text{MnO}$  (0.49) и более низкими содержаниями  $\text{CO}_2$  (12.30) и  $\text{CaO}$  (44.14).

Данные о составе проб учитывали при выборе СО, используемых при построении градуировочных функций, и при расчетах поверхностной плотности образца, обеспечивающей “толстый” излучающий слой.

## Стандартные образцы

Для получения градуировочных характеристик и проведения метрологических исследований выбран набор СО с высоким содержанием кальция (более 25 % мас.): карбонатит Бронницкий № 4390-88, доломитизированные известняки СИ-1 и СИ-2, полевошпатсодержащий доломит СИ-3, известковый ил СДО-3, флюорит FM (СТ СЭВ 2979-81) [18]. Имеющиеся в наличии СО только частично охватывают возможные вариации содержаний определяемых элементов. В работе [7] продемонстрирована возможность использования СО геологических материалов разного состава в одной градуировочной выборке для обеспечения более широкого диапазона концентраций элементов. Поэтому в набор градуировочных образцов добавили СО отложений различного химического состава [18, 19]: СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3 (карбонатно-силикатные отложения), СГХМ-4 (алюмосиликатное отложение),

СДО-1 (терригенная глина), СДО-2 (терригенный ил), СДО-8 (кремнистый ил), СДО-9 (красная глубоко-водная глина), а также СО горных пород, таких как СГ-1А (альбитизированный гранит), ДВГ (гранит), ДВР (альбитизированный риодацит), ДВТ (трахириолит), ДВД (дацит), ДВА (роговообманковый андезит), ДВБ (андезит), ССв-1 (святоносит), СТ-1А и СТ-2 (траппы), ДВМ (меймечит), МО-3 (габбро).

## Подготовка проб к анализу

Отбор материала для анализа проводили методом квартования. Отобранные пробы тщательно истирали вручную в агатовой ступке до порошкообразного состояния в течение 10 часов. Для интенсификации процесса измельчения и устранения агрегирования частиц при истирании в порошок добавляли несколько капель этилового спирта («ос.ч.»). Для оценки степени истирания с помощью гранулометра «Analysette 22» Compact фирмы FRITSCH (Германия) произведено определение размера частиц в порошкообразных пробах. Средние значения размера частиц в исследуемых образцах варьируют в пределах от 10 до 61 мкм.

Вследствие дефицита материала некоторых из имеющихся в наличии СО для приготовления излучателей выбрана масса 1 г. Пробы прессовали с помощью полуавтоматического пресса HERZOG НТР 40 (Германия) в виде таблеток диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты при усилии в 100 кН.

Для всех определяемых элементов проведения традиционной оценки поверхностной плотности ( $P_s$ ), обеспечивающей «насыщенный» излучающий слой [20]. В табл. 3 приведены массовые коэффициенты ( $\mu_{mi}$ ) ослабления флуоресцентного излучения [21], рассчитанные для составов известняка и флюоритовой руды, поверхностная плотность  $P_s$  и масса ( $m$ ) «насыщенного» излучателя для аналитических линий V, Ni, Zn, Pb, Sr и Ba. Видно, что для образца флюоритовой руды рассчитанная масса «насыщенного» излучателя в 1.2-1.3 раза меньше, чем для известняка, так как для карбонатных пород матрица главным образом представлена  $\text{CaCO}_3$ , а для флюоритовой руды –  $\text{CaF}_2$ , что влияет на величину поглощающих характеристик  $\mu_{mi}$ . Для обеспечения насыщенного слоя для излучения  $K_\alpha$ -линий V,

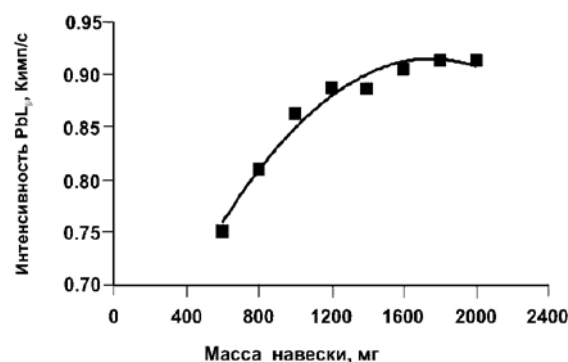


Рис. 1. Зависимость интенсивности  $PbL_\beta$  линии от массы излучателя, спрессованного из порошка СО СГХМ-3

Cr, Co, Ni, Cu, Zn и  $L_\alpha$ -линии Ba достаточно 1 г материала. При определении Sr и Pb для достижения насыщенного слоя масса излучателя должна быть не менее 1.5 и 2.0 г, соответственно.

На примере Pb изучена зависимость интенсивности  $PbL_\beta$  линии от массы излучателя (рис. 1). Для проведения эксперимента выбрали СО СГХМ-3 с высоким содержанием свинца (150 ppm) и кальция (17.83 % мас.). Видно, что при изменении массы излучателя от 0.6 до 1.6 г интенсивность увеличивается на 20 %. Дальнейшее увеличение массы до 2 г незначительно влияет на интенсивность  $PbL_\beta$  линии, что свидетельствует о достижении массы, обеспечивающей насыщенный излучающий слой, и согласуется с проведенными расчетами. Следует учитывать, что при определении Pb и Sr из навесок меньших, чем масса «насыщенного» излучателя, необходимо применять излучатели одинаковой массы, чтобы исключить влияние неопределенности толщины излучающего слоя на результаты РФА.

Для оценки стабильности условий приготовления излучателей и измерения аналитического сигнала суммарную погрешность (коэффициент вариации  $V_\Sigma$ ) разлагали по схеме однофакторного дисперсионного анализа на составляющие [22]:

$$V_\Sigma^2 = V_B^2 + V_{III}^2, \quad (1)$$

где  $V_B$  – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения аналитического сигнала, которая зависит от стабильности работы аппаратуры;  $V_{III}$  – коэффициент вариации, характеризующий стабильность условий пробопод-

Таблица 3

Массовый коэффициент ослабления  $\mu_{mi}$ , поверхностная плотность ( $P_s$ ) и масса ( $m$ ) «насыщенного» излучателя

Линия	Известняк			Флюоритовая руда		
	$\mu_{mi}$ , см <sup>2</sup> /г	$P_s$ , г/см <sup>2</sup>	$m$ , г	$\mu_{mi}$ , см <sup>2</sup> /г	$P_s$ , г/см <sup>2</sup>	$m$ , г
$VK_\alpha$	272.76	0.012	0.13	347.97	0.009	0.11
$NiK_\alpha$	91.74	0.034	0.38	114.63	0.027	0.31
$ZnK_\alpha$	61.26	0.050	0.56	76.18	0.041	0.46
$PbL_\beta$	21.01	0.129	1.50	25.85	0.108	1.20
$SrK_\alpha$	15.02	0.169	1.90	18.42	0.144	1.60
$BaL_\alpha$	347.16	0.009	0.11	445.65	0.007	0.08



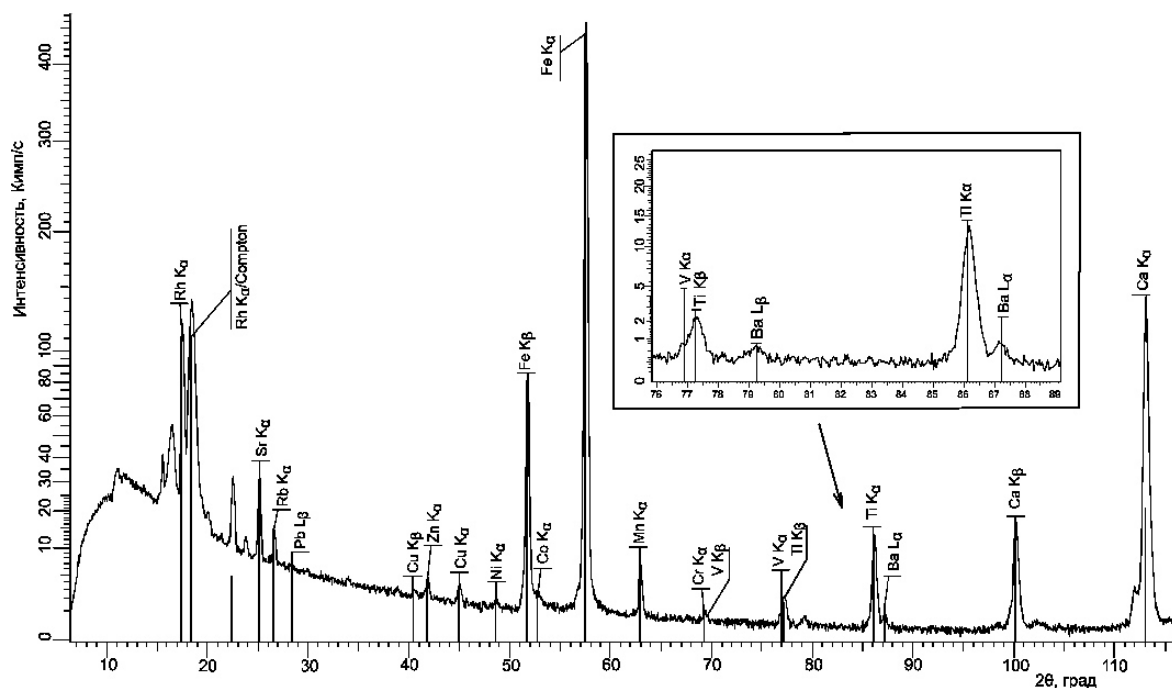


Рис. 2. Рентгеновский спектр СО СГХМ-1 в диапазоне длин волн  $\text{CaK}_\alpha - \text{SrK}_\alpha$ . Выделен фрагмент спектра в диапазоне  $\text{VK}_\alpha - \text{BaL}_\alpha$  линий

готовки, включающих взятие навески и прессование излучателей.

Для проведения эксперимента из 15 образцов карбонатных горных пород, включающих исследуемые пробы и СО, прессовали по два излучателя массой 1 г, которые измеряли по одному разу три дня. Для каждого образца интенсивности нормировали, используя среднее значение из 6 измерений, полученных для двух излучателей.

Расчеты показали, что найденные дисперсии однородны, поскольку значения  $F$ -критерия находятся в диапазоне от 1.5 до 2.2 % в зависимости от элемента при табличном значении  $F(0.01, 15, 60) = 3.05$ . Таким образом, погрешности приготовления излучателей  $V_{\text{пл}}$  не выявлены на фоне погрешностей измерения  $V_B$  для всех определяемых элементов, что свидетельствует об однородности образцов и стабильности условий подготовки проб к анализу. Диапазон полученных значений  $V_B$  находится в пределах от 1.3 до 2.8 %.

## Рентгеновские спектры

На рис. 2 представлен рентгеновский спектр СО СГХМ-1 в диапазоне длин волн  $\text{CaK}_\alpha - \text{SrK}_\alpha$ ; для удобства выделен фрагмент спектра в диапазоне  $\text{VK}_\alpha - \text{BaL}_\alpha$  линий. Аттестованные содержания определяемых компонентов в СО СГХМ-1 следующие (в ppm): V – 87, Cr – 65, Co – 13, Ni – 31, Cu – 44, Zn – 54, Sr – 250, Ba – 500, Pb – 14 [19]. Видны следующие спектральные помехи: наложение  $\text{TiK}_\alpha$ -линии ( $2\theta = 86.12^\circ$ ) на  $\text{BaL}_\alpha$ -линию ( $2\theta = 87.16^\circ$ ),  $\text{TiK}_\beta$ -линии ( $2\theta = 77.25^\circ$ ) на  $\text{VK}_\alpha$ -линию ( $2\theta = 76.92^\circ$ ),  $\text{VK}_\beta$ -линии ( $2\theta = 69.12^\circ$ ) на  $\text{CrK}_\alpha$ -линию ( $2\theta = 69.34^\circ$ ),  $\text{FeK}_\beta$ -линии ( $2\theta = 51.72^\circ$ ) на  $\text{CoK}_\alpha$ -

линию ( $2\theta = 52.79^\circ$ ),  $\text{CuK}_\beta$ -линии ( $2\theta = 40.45^\circ$ ) на  $\text{ZnK}_\alpha$ -линию ( $2\theta = 41.81^\circ$ ) (см. рис. 2).

В качестве примера на рис. 3 показан рентгеновский спектр, полученный от образца флюоритовой руды в диапазоне длин волн определяемых компонентов  $\text{CaK}_\alpha - \text{SrK}_\alpha$ . Отметим, что особенностью состава данного образца является высокое содержание  $\text{CaF}_2$  в сочетании с низкими содержаниями большинства исследуемых компонентов. Концентрации примесей в этом образце составили (в ppm): V – 8.5, Cr – 5.8, Co – 2.1, Ni – 10.7, Cu – 12, Zn – 130, Sr – 180, Ba – 160 и Pb – 22.

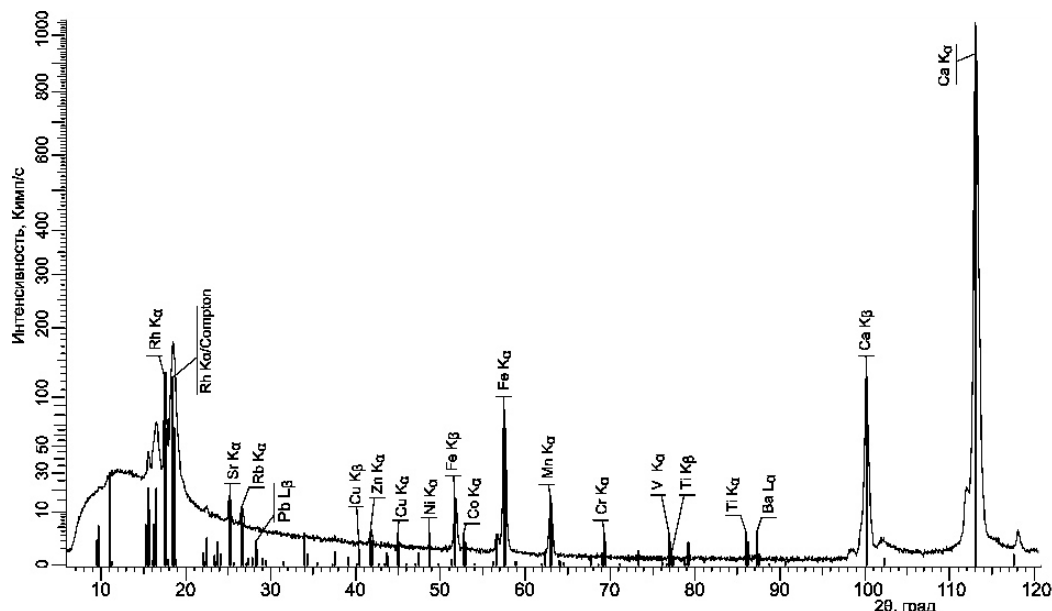
## Градуировочные функции

Для построения градуировочных графиков выбраны СО горных пород карбонатного, среднего, основного состава, СО флюорита и различных отложений. Интервалы определяемых содержаний для образцов составляют (в ppm): V – 6-960; Cr – 4.3-213; Co – 2-120; Ni – 5-126; Cu – 8-240; Zn – 10-390; Pb – 2-150; Sr – 5-4600; Ba – 8.8-1500.

Оптимальный вид градуировочных функций выбирали с помощью программы *SPECTRA<sup>plus</sup>* таким образом, чтобы обеспечить минимальное значение стандартного отклонения  $S$ , характеризующего рассеяние точек относительно линии регрессии. Для учета взаимных влияний элементов выбран способ РФА, основанный на использовании  $\alpha$ -коэффициентов:

$$C_i = m_i \cdot I_i \cdot \left(1 + \sum \alpha'_{ij} \cdot I_j\right) \quad (2)$$

где  $C_i$  и  $I_i$  – концентрация и интенсивность аналитической линии определяемого элемента;  $m_i$  – наклон градуировочного графика;  $I_j$  – интенсивности вли-



**Рис. 3.** Рентгеновский спектр, полученный от образца флюоритовой руды в диапазоне длин волн определяемых компонентов  $\text{CaK}_\alpha - \text{SrK}_\alpha$

яющих элементов;  $\alpha'_j$  –  $\alpha$ -коэффициенты, используемые для учета матричных эффектов и вычисленные с помощью уравнения линейной регрессии.

С помощью программы SPECTRA<sup>plus</sup> корректировали спектральные наложения: для  $\text{VK}_\alpha$ -линии учитывали вклад  $\text{TiK}_\beta$ -линии, для  $\text{CrK}_\alpha - \text{VK}_\beta$ , для  $\text{CoK}_\alpha - \text{FeK}_\beta$ , для  $\text{ZnK}_\alpha - \text{CuK}_\beta$ , для  $\text{BaK}_\alpha - \text{TiK}_\alpha$ . Программа позволяет учитывать вклад  $\text{K}_\beta$ -линий в интенсивность аналитических линий, используя  $\text{K}_\alpha$ -линии влияющих элементов.

В табл. 4 приведены диапазоны содержаний определяемых элементов в СО, линии для учета вклада спектрального наложения, элементы  $j$ , используемые в выражении (2) для учета матричных эффектов, а также сопоставлены величины стандартного отклонения  $S$ , рассчитанные при использовании способа внешнего стандарта и уравнений  $\alpha$ -коррекции. Видно, что учет матричных эффектов с помощью  $\alpha$ -коэффициентов позволяет снизить величину  $S$  в 1.4-3 раза.

### Метрологические исследования

При оценке предела обнаружения ( $C_{\min}$ ) в качестве холостой пробы использовали 3 излучателя, спрессованные из порошка  $\text{CaCO}_3$  марки «ос.ч.», каждый из которых измерен не менее 10 раз. Значение  $C_{\min}$  рассчитывали по формуле [22]:

$$C_{\min} = \frac{3\sigma_{\text{хол}}}{I_i} C_i, \quad (3)$$

где  $\sigma_{\text{хол}}$  – стандартное отклонение, характеризующее разброс результатов измерения сигнала от холостой пробы;  $I_i$  и  $C_i$  – аналитический сигнал и концентрация определяемого элемента в СО, соответственно.

Для оценки  $C_{\min}$  использовали СО карбонатного состава СИ-2 и СДО-3. Средние значения рассчитанных пределов обнаружения составили (в ppm): V – 1.6, Cr – 1.4, Co – 1.4, Ni – 0.5, Cu – 0.6, Zn – 1.0, Sr – 3.0, Ba – 4.0, Pb – 0.8.

**Таблица 4**

Параметры градуировки

Элемент	Число СО	Диапазон концентраций, ppm	Линии для учета вклада наложения	Влияющие элементы $j$ ( $\alpha$ -коррекция)	S, ppm	
					I	II
V	20	6-960	$\text{TiK}_\alpha$	Si, Cr, Mn	22	15
Cr	25	4.3-213	$\text{VK}_\alpha$	Ca, Ti, Fe	12	4
Co	20	2-106	$\text{FeK}_\alpha$	Si, Mn	5	3
Ni	20	4-126	-	Ca, Fe	7	5
Cu	25	8-240	-	Si, Fe	9	7
Zn	20	10-390	$\text{CuK}_\alpha$	Ca, Fe	21	7
Pb	20	2-150	-	Ca, Fe	8	3
Sr	20	5-1200	-	Mg, Ca, Rb	61	26
Ba	25	8.8-755	$\text{TiK}_\alpha$	Si, Ca, Mn	39	16

Примечание: I – без учета матричных эффектов; II – с учетом матричных эффектов способом  $\alpha$ -коррекции.

Таблица 5

Суммарное среднее квадратическое отклонение погрешности определения элементов, %

Элемент	Диапазон содержания, ppm	$\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$
V	5-20	9.9
	21-99	6.6
Cr	5-10	10.0
	10-49	7.8
Co	2-19	7.3
Ni	5-49	9.8
Cu	5-49	6.3
Zn	20-190	3.7
Pb	5-49	6.3
Sr	20-190	8.8
	200-4900	4.8
Ba	20-99	8.5
	100-490	6.3

Оценено суммарное среднее квадратическое отклонение относительной погрешности  $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$ , характеризующее точечную оценку точности результатов анализа, полученных в одной лаборатории. Расчеты проводили с использованием набора СО с широкими диапазонами определяемых элементов в соответствии с требованиями, изложенными в [23, 24]. Результаты расчетов, приведенные в табл. 5, показывают, что значения  $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$  находятся в диапазоне от 3.7 до 10 %, что соответствует I–III категориям точности анализа минерального сырья [24].

Для оценки правильности определения V, Cr, Ni, Zn, Pb и Sr сопоставлены результаты РФА и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) образцов различных мраморов, известняка, и флюоритсодержащей руды. Эти данные приведены в табл. 6. Методика ИСП-МС, применяемая для анализа горных пород в ИЗК СО РАН, хорошо зарекомендовала себя при участии в Международ-

Таблица 7

Оценка правильности результатов РФА с помощью СО, ppm

Элемент	СИ-2		СН-1	
	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{ат}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{GeoPT}}^*$
V	24 ± 2	23 ± 6	86 ± 4	87.6 ± 1.4
Cr	10 ± 0.4	9 ± 3	60 ± 1	60.6 ± 1.3
Co	2.6 ± 0.4	2.3 ± 0.3	12 ± 1	12.49 ± 0.27
Ni	5.3 ± 0.4	5 ± 2	43 ± 2	43.8 ± 0.70
Cu	4.6 ± 0.5	4 ± 2	24 ± 1	23.05 ± 0.59
Zn	29 ± 1	30 ± 10	96 ± 3	94.2 ± 1.1
Pb	13 ± 1	13 ± 3	20 ± 1	20.15 ± 0.39
Sr	445 ± 15	440 ± 80	501 ± 10	502.8 ± 4.0
Ba	51 ± 3	50 ± 20	497 ± 10	493.5 ± 4.7

Примечание: \* – принятое значение в программе GeoPT, раунд 10.

ной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) [25]. Из табл. 6. видно, что наибольшие значения относительных расхождений между указанными методами (20–22 %) зафиксированы при определении следовых концентраций ванадия (менее 6 ppm) и свинца (менее 4 ppm) в исследуемых образцах. При определении более высоких концентраций (более 7 ppm) значения расхождений изменяются от 2 до 20 %. Таким образом, величина относительного расхождения результатов не превышает 30 %, что является допустимым для результатов анализа геологических проб при определении концентраций элементов в диапазоне 0.0002–0.1200 % мас. [23].

Дополнительно для контроля правильности результатов РФА использовали СО СИ-2 [26] и образец СН-1 (морской осадок, GeoPT, раунд 10) [27]. Принятые значения содержаний определяемых компонентов в образце СН-1 получены по результатам Международной программы GeoPT (табл. 7). В табл. 7 сопоставлены результаты, полученные методом РФА ( $C_{\text{РФА}}$ ), с аттестованными ( $C_{\text{ат}}$ ) и ре-

Таблица 6

Сопоставление результатов, полученных методами РФА и ИСП-МС, ppm

Элемент	Метод	Светло-серый известняк	Светло-серый мрамор	Белый мрамор	Темно-серый мрамор	Флюоритовая руда
V	РФА	5.5 ± 0.6	4.8 ± 0.4	7.0 ± 0.7	11 ± 1	8.5 ± 0.7
	ИСП-МС	4.5 ± 0.5	4.0 ± 0.4	6.4 ± 0.6	9.3 ± 1	9.7 ± 1
Cr	РФА	8.0 ± 0.8	8.1 ± 0.7	7.0 ± 0.7	7.3 ± 0.7	5.8 ± 0.6
	ИСП-МС	8.6 ± 0.9	6.8 ± 0.7	7.3 ± 0.7	7.6 ± 0.8	6.2 ± 0.6
Ni	РФА	8.7 ± 0.7	7.5 ± 0.7	8.2 ± 0.7	8.9 ± 0.7	10.7 ± 0.8
	ИСП-МС	9.7 ± 1	8.6 ± 0.9	9.9 ± 1	10.1 ± 1	13.1 ± 1.3
Zn	РФА	98 ± 2	14 ± 1	110 ± 4	16 ± 1	130 ± 4
	ИСП-МС	93 ± 7	14.3 ± 1.1	94 ± 8	18.1 ± 1.4	139 ± 11
Pb	РФА	4.4 ± 0.4	< 3.0	3.2 ± 0.3	3.7 ± 0.3	22 ± 1
	ИСП-МС	4.0 ± 0.3	1.9 ± 0.2	2.7 ± 0.3	3.1 ± 0.3	24 ± 2
Sr	РФА	168 ± 6	145 ± 5	269 ± 8	256 ± 7	180 ± 7
	ИСП-МС	173 ± 9	156 ± 8	289 ± 14	260 ± 13	167 ± 8

Примечание: Доверительные интервалы рассчитаны при вероятности  $P = 0.95$ .

комендованными программой GeoPT значениями ( $C_{\text{GeoPT}}$ ) концентраций определяемых элементов. Видно, что доверительные интервалы полученных методом РФА и аттестованных значений перекрываются, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей.

## Выводы

Показаны возможности определения содержания примесных элементов в карбонатных горных породах и флюоритсодержащей руде с использованием рентгеновского спектрометра S8 TIGER. Для определения V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr и Ba в образцах выбраны оптимальные условия подготовки проб к РФА и измерения аналитического сигнала. Оцененные погрешности пробоподготовки незначимы на фоне воспроизводимости измерений, значения которых не превышали 3 %.

Оценены метрологические характеристики разработанной методики. Значения пределов обнаружения для определяемых элементов находятся в диапазоне от 0.5 до 4 ppm. Рассчитанные значения суммарного среднего квадратического отклонения относительной погрешности  $\sigma_{\Sigma, r}$  для определяемых компонентов находятся в диапазоне от 3.7 до 10 %, что соответствует I–III категориям точности анализа минерального сырья.

Контроль правильности результатов РФА проводили с помощью стандартных образцов карбонатного состава и сопоставлением с результатами, полученными методом ИСП-МС. Показано, что результаты РФА не содержат значимых систематических погрешностей.

## Благодарности

*Основные научные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-05-00079).*

*Авторы статьи выражают благодарность Ушаповской З.Ф., Худоноговой Е.В., Уховой Н.Н., Пантеевой С.В., Финкельштейну А.Л., Брянскому Н.В., Даниловой М.В. за оказанную помощь при выполнении исследований.*

## Acknowledgements

The main scientific results were obtained by means of material and technical base of the Baikal Analytical Center of RAS Siberian Branch.

The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for the Basic Researches (project № 14-05-00079).

The authors gratefully acknowledge Uschapovskaya Z.F., Khudonogova E.V., Ukhova N.N., Panteeva S.V., Finkel'shtein A.L., Brianskiy N.V., Danilova M.V. for their assistance in the performance of the investigations.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Интерпретация геохимических данных / Е.В. Складов [и др.]. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
2. Летникова Е.Ф. Использование геохимических характеристик карбонатных пород при палеогеодинамических реконструкциях // Доклады Академии Наук. 2002. Т. 385, № 5. С. 672-676.
3. Летникова Е.Ф. Геохимические типы карбонатных отложений в пределах различных геодинамических обстановок северо-восточной части Палеоазиатского океана // Литосфера. 2005. № 1. С. 70-81.
4. Вараксина И.В., Хабаров Е.М. Обстановки седиментации и постседиментационные изменения рифейских карбонатных отложений Куембинского месторождения // Геология нефти и газа. 2000. № 1. С. 28-36.
5. Донец А.И. Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в карбонатных толщах: автореф. дис. ...д-ра геол.-мин. наук: 25.00.11. М., 2003. 38 с.
6. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
7. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // X-ray Spectrometry. 2002, V. 31, № 3. P. 264-273.
8. Рентгенофлуоресцентное определение Nb, Zr, Y, Sr, Rb в осадочных породах и почвах / С.И. Штельмах [и др.] // Структура, функционирование и эволюция горных ландшафтов Западного Прибайкалья. Иркутск: Институт географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2005. С. 112-118.
9. A multi analytical approach to discriminate the Italian colored marble "Portasanta" from Portasanta "Marmor Chium" (Greece) / E. Cantisani [et al.] // Journal of Cultural Heritage. 2014. V. 15. P. 528-537.
10. Provenance of marbles used in the Heliocaminus Baths of Hadrian's Villa (Tivoli, Italy) / S. Columbu [et al.] // Journal of Archaeological Science. 2014. V. 49. P. 332-342.
11. Wheeler B.D. Analysis of limestones and dolomites by X-ray fluorescence // The Rigaku Journal. 1999. V. 16, № 1. P. 16-25.
12. Babatunde A., Ademola B.W. Discontinuities effect on drilling condition and performance of selected rocks in Nigeria // International Journal of Mining Science and Technology. 2014. V. 24. P. 603-608.
13. Jones M.H., Wilson B.W. Rapid method for the determination of the major components of magnesite, dolomite and related materials by X-ray Spectrometry // Analyst. 1991. V. 116. P. 449-452.
14. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1984. 560 с.
15. Реймерс Н.Ф. Природопользование. М.: Мысль, 1990. 637 с.
16. SPECTRA<sup>plus</sup>. Программное обеспечение для рентгеновских спектрометров. Версия 2.2.3.1. Карлсруэ, Bruker AXS GmbH, 2010. 495 с.
17. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
18. Арнаутков Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. 220 с.
19. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter: Special Issue. 1994. V. 18. 158 p.
20. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Иркутск: ИГУ им. А.А. Жданова, 1975. 225 с.
21. Финкельштейн А.Л., Фарков П.М. Аппроксимации коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в области энергии 0.1-100 кэВ // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 377-382.



22. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.
  23. ОСТ 41-08-205-04. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 2005. 96 с.
  24. ГОСТ Р ИСО 5725-1. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. М., 2002. 23 с.
  25. Пантеева С.В. Особенности определения содержания ряда элементов в горных породах различного состава методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль. 2009. № 4. С. 184-192.
  26. Стандартные образцы состава осадочных пород. Иркутск: НИИПФ ИргУ, 1990. 35 с.
  27. Philip J. Potts, Michael Thompson, Peter C. Webb, John S. Watson, Wang Yimin. GeoPT10 - an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories - report on round 10 / december 2001 (ch-1 marine sediment). [Электронный ресурс]: <http://www.geoanalyst.org/geopt/GeoPT10Report.pdf> (Дата обращения 14.01.2015).
- ## REFERENCES
1. Sklyarov E.V., ed. *Interpretatsiya geokhimicheskikh dannykh* [Interpretation of geochemical data]. Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 2001. 288 p. (in Russian).
  2. Letnikova E.F. [Usage of geochemical characteristics of carbonate rocks in paleogeodynamic reconstructions]. *Doklady Akademii Nauk* [Academy of Science Reports], 2002, vol. 385, no. 5, pp. 672-676 (in Russian).
  3. Letnikova E.F. [Geochemical types of carbonate deposits within different geodynamic settings of north-eastern part of Paleasian Ocean]. *Litosfera* [Lithosphere], 2005, no. 1, pp. 70-81 (in Russian).
  4. Varaksina I.V., Khabarov E.M. [Depositional environments and postdepositional alterations of the Riphean carbonate sediments in Kuiuinsk deposit]. *Geologiya nefti i gaza* [Oil and gas geology], 2000, no 1, pp. 28-36 (in Russian).
  5. Donets A.I. *Stratiformnye svintsovo-tsinkovyye mestorozhdeniya v karbonatnykh tolshchakh. Aftoref. diss. dokt. geol.-min. nauk* [Stratiform lead-zinc deposits in carbonaceous rock mass. Author's abstract of Dr. geol. and mineral. sci. diss.]. Moscow, 2003. 38 p. (in Russian).
  6. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentnyi analiz prirodnnykh materialov* [X-ray fluorescence spectrometry of natural materials]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994. 264 p. (in Russian).
  7. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // X-ray Spectrometry, 2002, vol. 31, no. 3, pp. 264-273. doi: 10.1002/xrs.564.
  8. Shtel'makh S.I., Revenko V.A., Akulova V.V., Khudonogova E.V. [X-ray fluorescence determination of Nb, Zr, Y, Sr, Rb in sedimentary rocks and soils]. *Trudy "Struktura, funktsionirovaniye i evolyutsiya gornyykh landshaftov Zapadnogo Pribaikalia"* [Proc. of the Institute of geography, SB RAS "Structure, functioning and evolution of mountain landscapes of the Western Baikal Region"]. Irkutsk, 2005, pp. 112-118 (in Russian).
  9. A multi analytical approach to discriminate the Italian colored marble "Portasanta" from Portasanta "Marmor Chium" (Greece) / Cantisani E. [et al.] // Journal of Cultural Heritage, 2014, vol. 15, pp. 528-537. doi: 10.1016/j.culher.2013.10.007.
  10. Provenance of marbles used in the Heliocaminus Baths of Hadrian's Villa (Tivoli, Italy) / Columbu S. [et al.] // Journal of Archaeological Science, 2014, vol. 49, pp. 332-342. doi: 10.1016/j.jas.2014.05.026.
  11. Wheeler B.D. Analysis of limestones and dolomites by X-ray fluorescence // The Rigaku Journal, 1999, vol. 16, no 1, pp. 16-25.
  12. Babatunde A., Ademola B.W. Discontinuities effect on drilling condition and performance of selected rocks in Nigeria // International Journal of Mining Science and Technology, 2014, vol. 24, pp. 603-608. doi: 10.1016/j.ijmst.2014.07.008.
  13. Jones M.H., Wilson B.W. Rapid method for the determination of the major components of magnesite, dolomite and related materials by X-ray Spectrometry // Analyst, 1991, vol. 116, pp. 449-452. doi: 10.1039/AN9911600449.
  14. Izrael' Yu.A. *Ekologiya i kontrol' sostoiianiia prirodnoi sredy* [Ecology and control of environment state]. Moscow, Gidrometeoizdat Publ., 1984. 560 p. (in Russian).
  15. Reimers N.F. *Prirodopol'zovanie* [Natural management]. Moscow, Mysl' Publ., 1990. 637 p. (in Russian).
  16. SPECTRA<sup>plus</sup>. Software Package for X-ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. Karlsruhe, Bruker AXS GmbH, 2010. 495 p.
  17. Mikheev V.I. *Rentgenometricheskii opredelitel' mineralov* [X-ray metric mineral determinant]. Moscow, Gosgeoltekhizdat Publ., 1957. 868 p. (in Russian).
  18. Arnautov N.V. *Standartnye obrabztsy khimicheskogo sostava prirodnnykh mineral'nykh veshchestv* [Certified Reference Materials of chemical composition of natural mineral substances]. Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics, SB AN USSR Publ., 1990. 220 p. (in Russian).
  19. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // Geostand. Newslett.: Spec. Iss., vol. 18, 1994. 158 p.
  20. Smagunova A.N., Losev N.F. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentnyi analiz* [X-ray fluorescence spectroscopy]. Irkutsk, State University Publ., 1975. 225 p. (in Russian).
  21. Finkelshtein A.L., Farkov P.M. [Approximation of x-ray attenuation coefficients in the energy range 0.1 to 100 keV]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2002, vol. 6, no. 4, pp. 377-382 (in Russian).
  22. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Methods of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry]. Rostov-on-Don, Phenix Publ., 2012. 346 p. (in Russian).
  23. ОСТ 41-08-205-04. *Metodiki kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Razrabotka, attestatsiya, utverzhdenie* [Industry Standard 41-08-205-04. Methods of quantitative chemical analysis. Development, certification, confirmation]. Moscow, Standard Publ., 2005. 96 p. (in Russian).
  24. GOST R ISO 5725-1. *Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii. Chast' 1. Osnovnye polozhenia i opredelenia* [Industry Standard 5725-1. Accuracy (correctness and Precision) of measurement methods and results. Part 1: General Provisions and Definitions]. Moscow, Standard Publ., 2002. 23 p. (in Russian).
  25. Panteeva S.V. [Features of the determination of a number element contents in rock of different composition by inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray fluorescence analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2009, vol. 4., no. 3, pp. 184-192 (in Russian).
  26. *Standartnye obrabztsy sostava osadochnnykh porod* [Certified Reference Materials of carbonaceous rock composition]. Irkutsk, State University Publ., 1990. 35 p. (in Russian).
  27. Philip J. Potts, Michael Thompson, Peter C. Webb, John S. Watson, Wang Yimin. GeoPT10 - an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories - report on round 10 / december 2001 (ch-1 marine sediment). Available at: <http://www.geoanalyst.org/geopt/GeoPT10Report.pdf> (accessed 14 January 2015).